

ORIGINAL ÉS RECIKLÁLT PET KEVERÉKEK FOLYÁSI TULAJDONSÁGAINAK TANULMÁNYOZÁSA

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ORIGINAL AND RECYCLED PET RAW MATERIAL

Bata Attila ¹ Tóth Gergely ¹ Dr Belina Károly ¹

¹ Anyagtechnológia Tanszék, Gamf Műszaki és Informatikai Kar, Pallasz Athéné Egyetem, Magyarország

Kulcsszavak:

PET,
reológia,
viszkózitás,
újrahasznosítás
reciklált PET

Keywords:

PET,
rheology,
viscosity,
recycling
recycling PET

Cikk történet:

Beérkezett 2016. szeptember 6.
Átdolgozva 2016. november 23.
Elfogadva 2016. november 24.

Összefoglalás

A tömegműanyagok közül a PET felhasználás tekinthető az egyik legnagyobbaknak. Ennek az anyagnak a visszagyűjtése részben megoldott, így nagy mennyiségben áll rendelkezésre PET darálék. A regranulálás során molekula szerkezeti változások következnek be, amelyek vizsgálata részben reológiai mérésekkel lehetséges.

Abstract

Among plastic materials PET is used one of the most often. The collection of the material to be recycled is partially solved. This way we have great quantity of reground PET. During regrinding the structure of molecules changes, and these properties can be measured by rheology methods.

1. Bevezetés

Napjainkban a PET (Polietilén-tereftalát) az egyik legelterjedtebb műanyag, ismertségét széleskörű, nagymennyiségű felhasználása okozza. A PET palackokat bizonyos helyeken már újrahasznosított PET felhasználásával állítják elő. Ebben az esetben körülbelül 10-25% reciklált PET-et alkalmaznak. A cél az, hogy ezt az újrahasznosított mennyiséget növeljék, ezzel visszaforgatva a felhasznált anyagot új palackok, termékek gyártásába. Ez a fejlesztési út, alaposabb és kidolgozottabb technológiákat igényel, hiszen nem egyszerű megállapítani az egyszer használt palackról, hogy mit tároltak benne, mennyire volt szennyezett az első felhasználás során [1]. A Polietilén-tereftalát nehezen gyűjthető meg, elalszik a lángon kívül, világító, sárga- narancs és kormozó lángja van, édes aromás szag jellemzi [5]. A PET mechanikai tulajdonságai kiemelkedőek [8]. Magas az ütésállósága, jól formázható, mérsékelten ellenáll a zsíroknak, olajoknak. Higroszkopikus hőre lágyuló polimer, ezért nagy jelentősége van a szárításnak, hiszen ez hatással van az anyag reológiai tulajdonságaira, a későbbi feldolgozás során pedig a termék jellemzőire [2-6]. A cikk témája a polietilén-tereftalát (PET) alapanyag reológiai vizsgálata, amely során az adott alapanyag ömledékének szerkezeti viszkózitását, elasztikus és viszkoelasztikus tulajdonságait vizsgáltuk. Vizsgálatainkat egy korszerű ikerhengeres kapilláris reométeren végeztük el. A berendezés a Göttfert cég által gyártott RHEOGRAPH 25 típusú reométer.

Az adott granulátumot 270-290 °C között vizsgáltuk, 10 °C-os lépcsőkkel. Ezután azt egy fröccsöntőgépen átjárva, majd újragranulálva elvégeztük újra a teljes vizsgálatot az adott hőmérséklet tartományban. A kapott értékeket diagramokon bemutatva következtetéseket vontunk le, az anyagok visszakeverhetősége során érő változások kapcsán.

2. Kísérleti rész

2.1. Alapanyag, keverékek előállításához használt berendezések

A felhasznált alapanyag az Indorama® cég által gyártott N180 kódjelű polietilén-tereftalát (PET) granulátum volt [3], amelyet a cég élelmiszerek és üdítőitalok csomagolásához, tárolóedényeinek gyártásához, valamint PET palackok fröccsöntéséhez készít. A granulátum széles körben felhasználható, legtöbb esetben fröccsöntéses, fröccsfúvásos technológiával készített termékek előállítására használják, ezért is alapvető szempont, hogy ezen igénybevétel során történő változásokat vizsgáljuk az anyagban. [2]

A PET higroszkopikus hőre lágyuló polimer, ezért nagy jelentősége van a szárításnak, hiszen ez hatással van az anyag reológiai tulajdonságaira, a későbbi feldolgozás során pedig a termék jellemzőire. A maradék nedvességtartalom hidrolitikus degradációt okoz az anyagban, ezért minél nagyobb a nedvességtartalom annál jelentősebb ez a hatás, ezért fontos az alapanyag szárítása. A szárítás nélküli PET alapanyag képes 3000 ppm (0.3 %) nedvességet is felvenni és víz hatására ömledék állapotban megindul a PET hidrolízise, és szétesik a polimer, depolimerizálódik. Szárítás után nedvességtartalom 50 ppm alá is csökkenthető. [2-7]

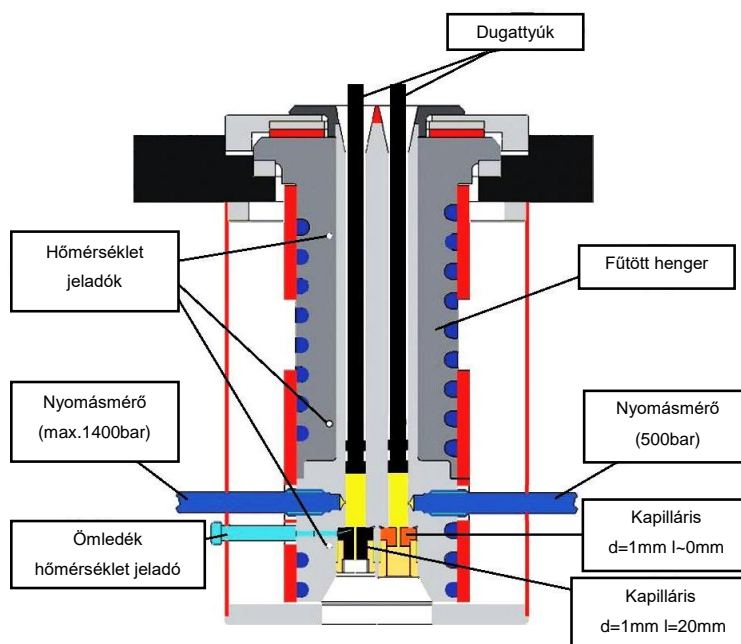
A PET alapanyag 180°C-ig hőálló, nem csökken a szilárdsága, de olvadási hőmérséklete csak 260°C körül van. 250°C fölött folyamatosan eltűnnek a rendezett részek, megfigyelhető az anyag olvadása [9-10]. Az anyagot ömledék állapotban dolgozzák fel, ezért csak ezen hőmérséklet fölött van értelme a reológiai tulajdonságok tanulmányozásának. [2] A méréseket 270°C, 280°C és 290°C-on végeztük el.

Az általunk használt reométer egy ikerhengeres (twin-bore) kapillárreométer volt. (1. ábra).



1. ábra. Göttfert RG 25 kapillárreométer

A felhasznált kapilláris reométer (1. ábra) a Göttfert Rheograph 25, egy olyan mérőberendezés, amely alkalmas műanyagok folyókéességének meghatározására. Általában az ipari gyakorlatban, minőség ellenőrzésben, valamint a fröccsszimulációhoz szükséges anyagmodellek kiméréséhez használják.



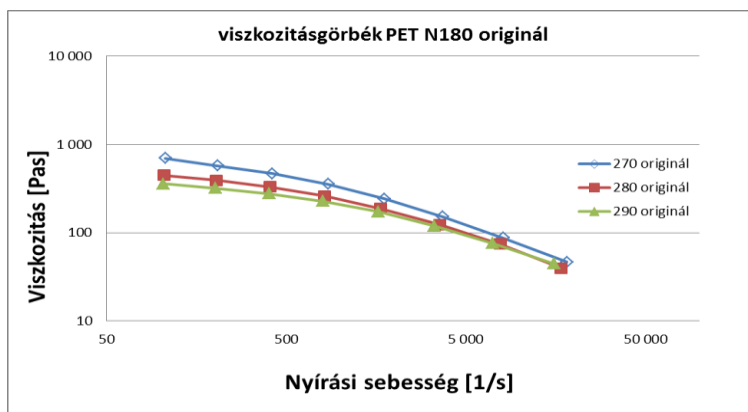
2. ábra. Mérőhenger elvi vázlata

A gép működése (2. ábra) azon az elven alapszik, hogy egy dugattyú segítségével a betöltött és megömlesztett alapanyagot különböző sebességgel egy vagy több kapillárison keresztül préseljük. Egy mérés változtatjuk során több lépcsőben a dugattyú sebességét és regisztráljuk az áramlás során kialakuló nyomást. A méréseket jellemzően több hőmérsékleten is elvégezzük. A mérés állandó hőmérsékleten történik, melyet egy fűtött henger biztosít, a henger hossza miatt 3 fűtőzóna található az egyenletes hőmérséklet eléréséhez. A mérésekhez két kapilláriszt használtunk melyek átmérője 1 mm, a hosszúsága azonban különböző, 0,5 mm és 20 mm, így a Bagley korrekciót (belépési és kilépési hatások) el tudtuk végezni. [4]

A kapilláris reométerekben fellépő nyírósebességek és nyírófeszültségek ugyanabban a tartományban vannak, mint a leggyakoribb feldolgozógépekben (fröccsöntés, extrúzió). A primer mérési eredményekből az anyag látszólagos folyási jellemzői határozhatók meg, amelyekből korrekciós számítások után kapjuk a valós viszkozitását. A mérések kiértékelése során a Rabinowitsch és Bagley korrekciókat végeztük el. A Rabinowitsch-korrekció a polimerömledék nem-newtoni viselkedését veszi figyelembe. A Bagley-korrekció a kapillárisba belépés során fellépő nyomásvesztéséget korrigálja. A mérési tartomány 100 - 18000 1/s között változott.

3. Eredmények és kiértékelés

A méréseket elvégezve és a viszkozitást a nyírási sebesség függvényében ábrázolva, megkapjuk a viszkozitásgörbét. Az originál alapanyagból az adott hőmérsékleten (270°C, 280°C, és 290°C – on) elvégzett mérésekből kapott viszkozitásgörbék a 3. ábrán láthatóak. A nyírási sebesség nagy tartományban való tanulmányozása szükségszerűvé teszi, hogy a nyírási sebességet logaritmikusan ábrázoljuk. Így a mérési pontok közötti távolságot ugyanakkorának látjuk, és bármilyen változást könnyebben észrevehetünk.



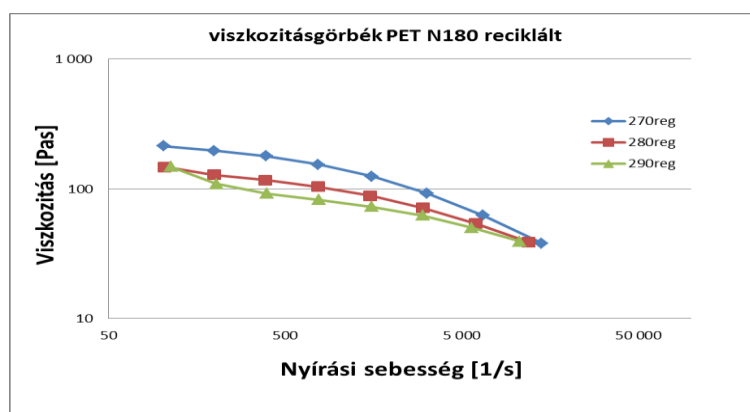
3. ábra. Viszkositásgörbék PET N180 originál

Jól megfigyelhető (3. ábra), hogy az originál anyaghoz tartozó viszkozitás 270°C – on a legnagyobb, majd ahogy növeljük a hőmérsékletet 280°C, és 290°C –ra, a viszkozitásunk csökkenő tendenciát mutat. A görbék egymáshoz való helyzetéből következtethetünk az anyagban lejátszódó szerkezeti átalakulásokra. A alacsonyabb nyírási tartományban (100 – 400 1/s) a 270°C - os viszkozitás görbéhez viszonyítva 280°C – on ~30 - 35%, míg 290°C – on 40- 50% - os csökkenés tapasztalható az értékekben. Ahogy haladunk a nagyobb nyírási tartományok felé (10000 – 18000 1/s) a különbségek csökkennek. 280°C – on ~15 -18%, míg 290°C – on ~7 – 13% - ra. A degradáció során az anyag molekulatömege csökken, molekulatömeg eloszlása szélesedik. A kisebb láncok könnyebben “kigombolyodnak”, hő hatására a szegmensmozgás nagyobb mértékű lesz. A mérési pontokhoz tartozó viszkozitás, illetve nyírási sebesség értékek a 1. táblázatban láthatóak.

1. Táblázat. Originál alapanyag nyírási sebesség, és viszkozitás értékei

270°C		280°C		290°C	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]
1,83E+04	4,66E+01	1,70E+04	3,98E+01	1,55E+04	4,43E+01
8,08E+03	8,70E+01	7,78E+03	7,42E+01	7,06E+03	7,59E+01
3,73E+03	1,52E+02	3,56E+03	1,24E+02	3,34E+03	1,20E+02
1,76E+03	2,41E+02	1,68E+03	1,88E+02	1,62E+03	1,73E+02
8,54E+02	3,55E+02	8,15E+02	2,60E+02	8,00E+02	2,28E+02
4,17E+02	4,69E+02	4,04E+02	3,31E+02	4,00E+02	2,78E+02
2,07E+02	5,74E+02	2,04E+02	3,93E+02	2,02E+02	3,19E+02
1,06E+02	6,96E+02	1,04E+02	4,49E+02	1,03E+02	3,57E+02

A reciklált alapanyag viszkozitásgörbéi a mért hőmérsékleteken (270°C, 280°C, és 290°C –on) a 4. ábrán láthatóak.



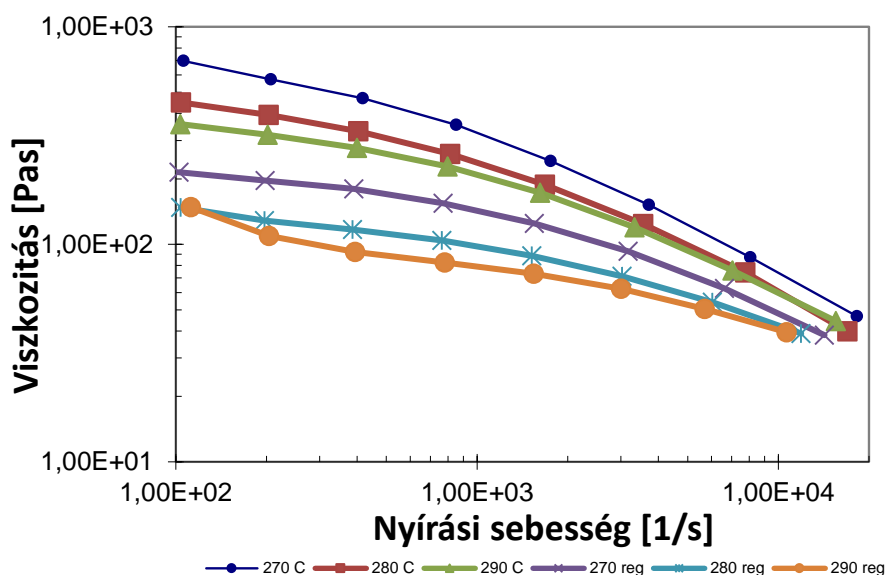
4. ábra. Viszkózitásgörbék PET N180 reciklált

A reciklált alapanyag 270°C - os mérésénél a viszkozitás ~70%-os eséséhez vezetett alacsony nyírósebesség értékeknél, míg ~15 – 30 %-os változás látható a nagyobb nyírósebesség értékeknél. A 280 °C-on mért eredményeknél ~65%-os, míg a 290 °C-on méréseknél ~50 %-os viszkozitás csökkenés figyelhető meg. Bár 290°C – on a kezdeti viszkozitás értékek más tendenciát mutatnak az előző két hőmérsékleten mért görbéhez képest, ez nagy valószínűséggel mérési hibának tudható be. Ezekből az értékekből belátható, hogy az újrahazsírítás során figyelembe kell venni az anyag viszkozitásának megváltozását, mivel ilyen mértékű eltérés mellett már feltételezhető, hogy az anyag nem fogja tudni elviselni azokat az igénybevételeket, amelyet a tervezés során előírtak. A mérési pontokhoz tartozó viszkozitás, illetve nyírési sebesség értékek a 2. táblázatban láthatóak.

2. Táblázat. Originál alapanyag nyírési sebesség, és viszkozitás értékei

270°C		280°C		290°C	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	η [Pa s]
1,42E+04	3,82E+01	1,19E+04	3,89E+01	1,07E+04	3,94E+01
6,64E+03	6,26E+01	6,04E+03	5,43E+01	5,69E+03	5,04E+01
3,18E+03	9,29E+01	3,03E+03	7,14E+01	3,01E+03	6,25E+01
1,55E+03	1,25E+02	1,52E+03	8,85E+01	1,54E+03	7,31E+01
7,72E+02	1,54E+02	7,65E+02	1,04E+02	7,81E+02	8,25E+01
3,90E+02	1,80E+02	3,87E+02	1,17E+02	3,94E+02	9,23E+01
1,98E+02	1,97E+02	1,97E+02	1,29E+02	2,04E+02	1,09E+02
1,02E+02	2,15E+02	1,04E+02	1,48E+02	1,12E+02	1,48E+02

Originál, illetve reciklált alapanyagok viszkozitásgörbéi (5.ábra).



5. ábra. Originál, illetve reciklált alapanyagok viszkozitásgörbéi

A kapott viszkozitásgörbéken látható (5. ábra), hogy mind a három mért hőmérsékleten ((270°C, 280°C, 290°C) nagy eltérés mutatkozik a reciklált anyag viszkozításban, az originál alapanyaghoz képest.

4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során 2 fajta anyagot vizsgáltunk: egy PET originál, és annak reciklált alapanyagát. A méréseinket Göttfert Rheograph 25 kapillár reométerrel végeztük el, 270°C, 280°C és 290°C-on. A méréseink során a nyírási sebességet 100 és 18000 1/s között változtattuk. A kapott viszkozitásgörbéket tanulmányoztuk a nyírási sebesség, illetve a viszkozitás függvényében. Megállapítottuk, hogy a reciklált alapanyag viszkozitása kisebb az originált anyagénál, mind a három mért (270°C, 280°C, 290°C) hőmérsékleten. Ez nagy valószínűséggel a polimerláncok degradációjából adódó molekulatömeg csökkenés miatt következik be. További kutatási céljaink közé tartozik, a PET keverékek kapilláris reométer adataiból a zero shear viszkozitás meghatározása, amiből az átlagos molekulatömeg számítható. Illetve a reciklált PET hatásának vizsgálata az originált PET tulajdonságaira, a mechanikai tulajdonságok változása a regranulátum tartalom függvényében.

Irodalomjegyzék

- [1] Ronkay Ferenc: PET palackok anyagának fizikai újrahasznosítása 2006
- [2] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi kiadó, Budapest, 2000
- [3] http://plasticker.de/recybase/docs/27055_1463559873.pdf
- [4] plugin-Rheograph-25_75_120_engl.pdf
- [5] Dunai Antal, Dr. Macskási Levente – Műanyagok fröccsöntése, Lexica Kft, Budapest, 2003
- [6] R.J. Ehrig: Plastics Recycling Products and Process. Hanser Publisher, Munich, 1992
- [7] F. Ronkay, T. Czigány: Properties modifying of recycled PET with additives.
- [8] F. Ronkay, T. Czigány: The effect of mold cooling on the properties of injection molded, recycled PET..
- [9] Ronkay F, Kasza D Reciklált PET műszaki alkalmazhatósága MŰANYAG ÉS GUMI 51:(3) pp. 88-91. (2014)
- [10] Gottfried W. Ehrenstein-Riedel-Trawiel - Thermal Analysis of Plastics, Hanser Publishers 2004.